

論 文

주철의 흑연구상화에 미치는 기포의 영향

박 실 라, 최 답 천, 김 관 휴

The Effects of Gas Bubbles on the Graphite Spheroidization in Cast Iron

Shilla Park, Dap-Chun Choi, Kwan-Hyu Kim

Abstract

The aim of this research is to investigate the effects of gas bubbles on the formation of spheroidal graphite in cast iron, Fe-Si-8%Mg alloy, mischmetal hydride(MmH₂) and CaCO₃, which discharge various amounts of Mg, H₂ and CO₂ gases, were added to Fe-3.9% C-2.0%Si melt and the melt was inoculated with 0.3wt% of 75%Fe-Si.

The spheroidal graphites and/or compacted vermicular graphites were produced with more than 0.625cc/g of Mg gas or more than 0.3125cc/g of H₂ gas while CO₂ gas did not contribute to graphite spheroidization.

Nodule counts increased with the amount of Fe-Si-Mg added ; but they decreased with the amount of MmH₂ added because the number of effective gas bubbles decrease with the increase in Mm residual.

The bull's eye structure was revealed with 0.625cc/g, 1.25cc/g of Mg and 0.3125cc/g of H₂ ; the ledeburite structure was revealed with more than 0.625cc/g of H₂.

1. 서 론

구상흑연주철이 발명된 이후 흑연의 구상화기구에 대하여 많은 연구가 이루어 졌으며, 그 결과 핵설^{1,2)}, 계면에너지설^{3,4)}, 흡착설^{5,6)}, cone-helix설⁷⁾ 및 전위설⁸⁾ 등 여러 이론들이 제안되어 있으나, 이들 이론들은 흑연의 구상화현상을 완전하게 설명하지 못하고 있다. 한편 S. Yamamoto등⁹⁾은 주철용탕중에 기포가 존재하면, 그 기포의 내벽에 흑연이 우선적으로 정출한 후, 기포의 중심방향으로 성장하여 기포를 채움으로써 구상흑연이 형성된다는 기포설을 제안하고 흑연의 구상화에 수반하여 일어나는 여러현상들을 상당히 잘 설명하고, 그 타당성을 인정하는 연구결과^{10,11)}도 발표되어 있다. 그렇지만堀江등¹²⁾은 회토류원소의 황화물이 공정

응고할 때 액상으로 존재하면 이 액상과 용철사이에 존재하는 구형의 계면도 구상흑연의 정출위치로 된다고 보고하고 있고, 또 불순물이 없는 순수한 용탕에서는 흑연은 본래 구형으로 존재한다는 보고^{13,14)}도 있어 기포설의 타당성에는 아직도 의문이 남아 있다. 기포설의 관점에서보면 용탕내에 존재하는 모든 기포는 구상흑연의 정출위치로되나 첨가제로부터 발생된 기포의 종류, 량 및 첨가제의 특성에 의하여 그 결과는 달라질 수도 있을 것이다. 그리고 지금까지 수행된 연구결과는 첨가제의 중량비를 기준으로한 실험결과이고 첨가제에서 발생한 기포의 량을 기준으로 하여 흑연의 형상변화를 검토한 연구결과는 없다.

따라서 본 연구에서는 주철용탕에 첨가하였을 때 CO₂ 가스를 발생하는 CaCO₃, 상온에서는 결합하고 있던 수소를 고온에서 방출하는 misch metal

전남대학교 공과대학(College of Eng. Chonnam National University)

hydride 및 기화에 의해 Mg기포를 발생하는 Fe-Si-Mg합금을 사용하여 기포의 종류와 량에 따른 흑연형상과 기지조직의 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

용해재로는 전해철분말(99.5%Fe)에 고순도의 천연흑연분말 3.9wt%와 규소분말 2.0wt%를 혼합하여 1.5ton/cm²의 압력으로 성형한 ϕ 18mm×30mm 크기의 압분체 40g을 사용하였다. 이 압분체를 ϕ 20mm×100mm 크기의 석영도가니에 넣고 미리 1350°C로 승온시켜 놓은 수직형 SiC관상로의 등온

대에서 약 50분간 유지하여 용해하였다.

여기에 각 기포의 량에 따른 구상흑연의 생성을 알아보기 위하여 40g의 용탕에 대하여 25°C, 1기압에서 이론적으로 각각 0.3125, 0.625, 1.25 및 2.5cc/g의 H₂, Mg 및 CO₂ 가스를 방출하는 량의 MnH₂, Fe-Si-Mg 및 CaCO₃를 첨가한 후 석영봉으로 교반하고 0.3wt%의 Fe-75%Si로 접종처리하였다. 용탕의 온도가 1310°C에 이르면 도가니를 구조토 단열 모울드에 옮겨넣어 냉각곡선을 기록하면서 일정한 속도로 냉각시켜 서랭시편을 제조하였다. 한편 냉각과정에서 각 시료의 공정반응동안의 흑연형상변화를 알아보기 위하여 각 시료별로 공정초

Table 1. Sieve analysis and chemical composition of iron, graphite and silicon powder.

	Sieve analysis		Chemical composition	
	Tyler mesh	wt %	Composition	wt %
Fe Powder	+100	0	C	0.02
	-100+200	bal	Si	0.006
	-200+270	20	P	0.005
	-270+325	9	S	0.005
	-325	8	Mn	0.01
			Fe	bal
Graphite Powder	+150	5	Fixed carbon	98
	-150+250	5-20	Ash	1
	-250	75-90	Volatile matter	1
Si Powder	+325	1	Si	99
	-325	99	Impurity	1

Table 2. Chemical composition of samples.

Sample (cc/g)		Chemical composition(wt %)					
		C	Si	Mg	Ce	Ca	S
Mg	0.3125	3.80	2.28	0.006	—	—	0.0019
	0.625	3.63	2.31	0.010	—	—	0.0029
	1.25	3.70	2.66	0.021	—	—	0.0026
	2.5	3.46	3.28	0.048	—	—	0.0024
H ₂	0.3125	3.58	2.05	—	0.027	—	0.0029
	0.625	3.42	1.89	—	0.034	—	0.0036
	1.25	3.37	1.82	—	0.092	—	0.0039
	2.5	3.44	1.87	—	0.150	—	0.0035
CO ₂	0.3125	3.68	1.98	—	—	0.008	0.0026
	0.625	3.77	2.02	—	—	0.019	0.0027
	1.25	3.58	1.86	—	—	0.034	0.0026
	2.5	3.54	1.91	—	—	0.061	0.0037

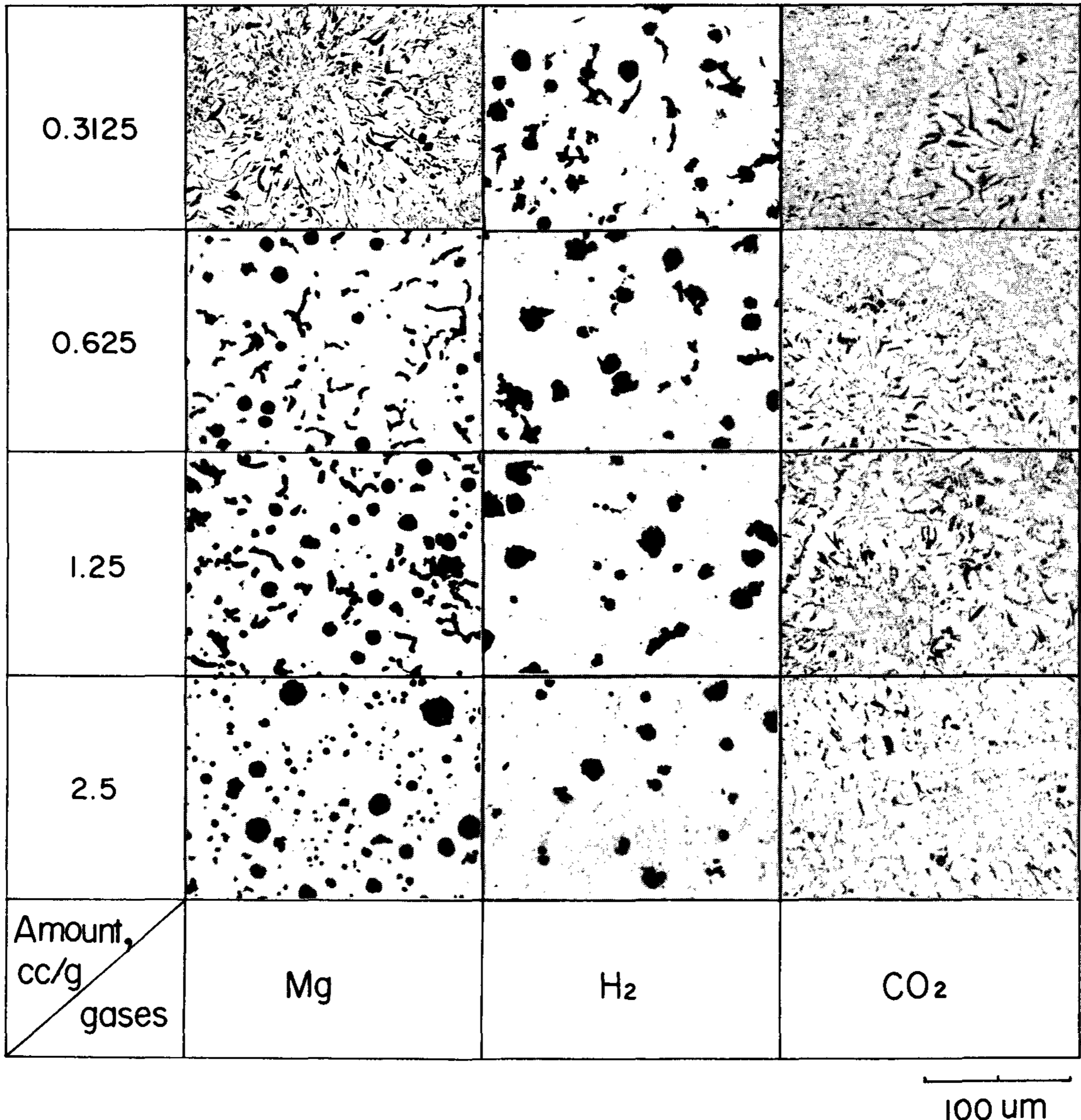


Photo. 1. Change of graphite shapes in the slowly cooled samples. As polished.

기의 것은 공정최저온도에 도달하기전 10°C 높을 때, 공정중기의 것은 공정최저온도를 지나 약 3°C 정도 상승하였을 때 수냉시켜 급랭시편을 제작하였다. 이와같이 제작된 시편은 SiC연마지로 #1200 까지 연마한 후 0.3μm와 0.05μm입도의 알루미나 분말로 연마하여 흑연조직을 관찰하고 image analyzer로 흑연립수, 흑연면적률 및 탄화물면적률을 측정하였으며 잔류원소의 분포를 알아보기 위하여 EPMA 분석하였다. 용해원료로 사용한 각 분말의 화학조성은 Table 1과 같고, 각 시편의 성분분석

결과는 Table 2와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 기포의 종류와 양에 따른 흑연형상의 변화

Photo 1은 Fe-3.9%C-2.0%Si의 주철용탕에 25°C, 1기압에서 이론적으로 각각 0.3125, 0.625, 1.25 및 2.5cc/g의 Mg, 수소 및 CO₂ 가스를 방출할 수 있는 양의 Fe-Si-Mg, MmH₂ 및 CaCO₃를 첨가하고 0.3wt%의 Fe-75%Si으로 접종한 후 서랭한 시편

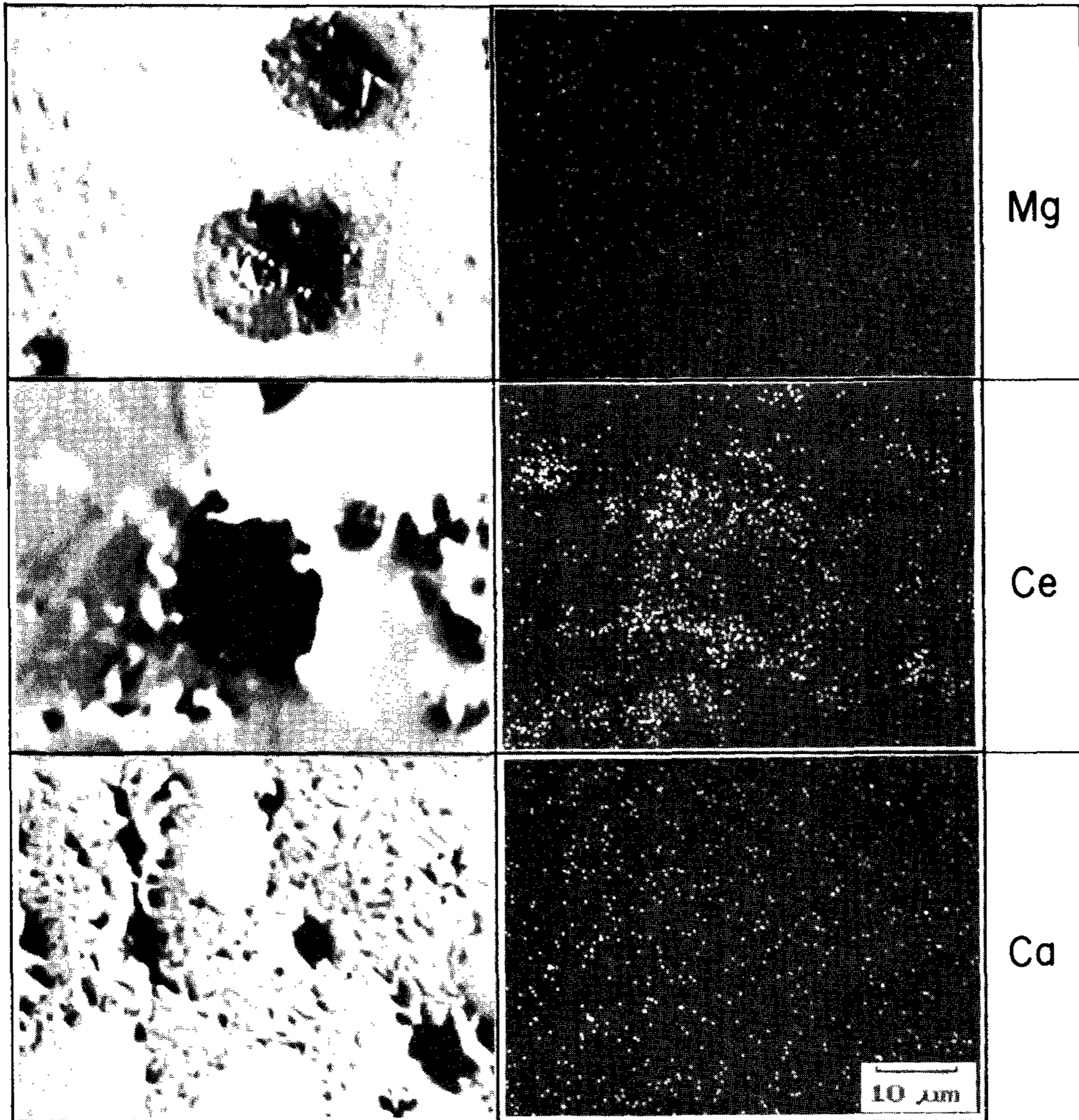


Photo. 2. E. P. M. A. analysis for Mg, Ce and Ca distribution.

의 흑연조직사진이다. Fe-Si-Mg첨가의 경우를 보면 Mg가스의 양이 0.3125cc/g일 때는 장미상흑연과 공정상흑연이, 0.625 및 1.25cc/g일 때는 CV흑연과 구상흑연이 혼재하고 있으며 2.5cc/g일 때는 거의 완전한 구상흑연조직으로 되어 있다. MmH₂ 경우는 발생된 수소의 양이 0.3125, 0.625 및 1.25cc/g 일 때는 구상흑연과 CV흑연이 혼재하고 2.5cc/g일 때는 구상흑연이 존재하고 있다. 한편 CaCO₃의 경우는 첨가량의 다소에 관계없이 장미상흑연과 공정상흑연이 혼재하고 있다.

Photo 2는 각 첨가제를 가스발생량이 2.5cc/g이 되도록 첨가한 후 서냉시킨 시편의 Mg, Ce 및 Ca 성분 에 대한 EPMA한 결과이다. Photo 2에서 보

면 Ce은 주로 구상흑연주위에 분포되어 있으나 Mg은 구상흑연 또는 기지의 어느 곳에도 농축됨이 없이 균일하게 분포되어 있었으며, Ca도 조직전체에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

Photo 3은 MmH₂ 또는 Fe-Si-Mg을 각각 2.5cc/g의 수소 또는 Mg가스를 발생시킬 수 있는 양만큼 첨가한후 공정 최저온도에 도달하기 전 10°C 높은 때를 공정반응초기, 공정최저온도를 지나 3°C정도 상승하였을 때를 공정반응중기로 하여 수행시킨 시편의 흑연조직사진이다. 수소의 경우를 보면 공정초기에는 매우 미세한 흑연립들이 적은 수 존재하나 공정중기에 그 크기와 수가 매우 증가함을 알 수 있고, Mg의 경우는 공정반응초기에 이미 상

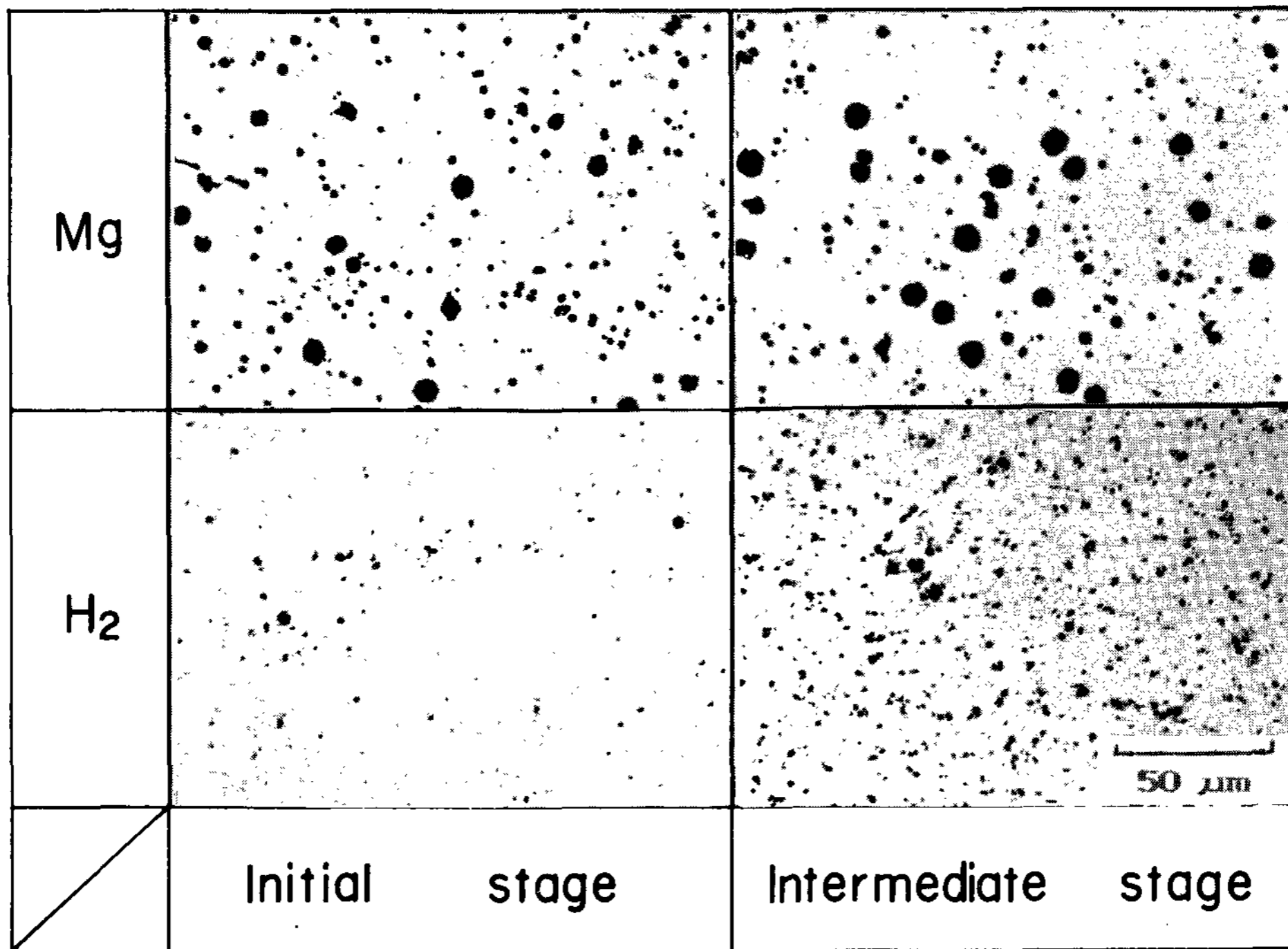


Photo. 3. Change of microstructures in the water-cooled samples during eutectic reaction. As polished.

당한 크기의 구상흑연이 매우 많은 수 생성되어 있으며 공정반응중기에는 공정초기와 비슷하며 구상흑연이 약간 더 성장하고 있다.

한편 Photo 4는 CaCO₃를 2.5cc/g의 CO₂가스가 발생되는 양만큼 첨가한 후 공정반응온도(1138°C)에서 수행시킨 시편의 조직사진으로서 액상중에 이미 공정상흑연과 장미상흑연이 발달하고 있는 가운데 사진중의 A 또는 B와같이 아주 작은 구상흑연립이 장미상 또는 공정상 흑연중에서 발견되나 그 수는 극히 적었다.

Fig. 1은 Image Analyzer로 100배시야에서 5μm 이상의 구상 및 CV흑연립수를 조사한 결과이다. 수소의 경우를 보면 기포발생량이 0.3125cc/g으로 가장 적은 때의 입수는 170개/mm²정도이지만 가스의 량이 0.625cc/g 이상일 때는 40~60개/mm²정도로 입수가 급격히 감소하고 있다. 그러나 Mg경우에는 가스의 량이 0.3125cc/g일 때는 구상흑연 및 CV흑연이 생성되지 않아 0개/mm²이고 0.625cc/g일 때는 약 240개/mm², 1.25cc/g일 때는 280개/mm², 2.5cc/g일 때는 430개/mm² 정도로서 가스량의 증가에 따라 흑연립수가 증가하고 있음을 알 수 있다.

기포설에서는 금속 Mg^{9,15)}의 기화에 의하여 생

성된 Mg기포에 흑연이 정출한 후 구심적으로 성장하여 구형의 기포가 흑연으로 채워짐으로써 구상흑연으로 된다고 하며 회토류원소^{16,17)}는 상온에서 다량의 수소를 흡수하였다가 고온에서 수소기포를 방출하므로 그 기포가 구상흑연의 정출위치로 작용하고 회토류원소 자체는 흑연구상화에 직접 작용하지 않는다고 하고 있고, Choi¹¹⁾등도 MmH₂를 사용하여 수소기포의 흑연구상화작용을 확인한 바 있다. 본 실험결과에서도 Photo 2에서와 같이 Ce이나 Mg이 구상흑연의 중심 또는 구상흑연내에 농축되지 않고 구상흑연의 주위에 분포하거나, 조직전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 있는 점을 보아 흡착설^{5,6)}에서와 같이 Ce 또는 Mg이 흑연결정의 Prism면에 흡착하여 흑연의 우선성장 방향을 변화시키거나, 핵설^{1,2)}의 경우처럼 Ce이나 Mg화합물이 구상흑연의 핵으로 작용하였다고 볼 수 없기때문에 MmH₂의 분해로 인한 수소기포 또는 기화에 의하여 생성된 Mg기포가 구상흑연의 정출위치로 작용한 것으로 생각된다.

한편 오스테나이트각을 통한 탄소의 확산에 의하여 성장하는 구상흑연은 성장선단이 용액과 접촉되어 용해탄소가 용액으로부터 직접 공급됨으로

써 성장하는 편상흑연보다 성장이 느리므로^{18,19)} 구상흑연이 우선적으로 정출하여 성장하려면 용탕 중 과포화된 탄소가 정출할 위치로서 용탕내보다는 밀도가 낮은 기포가 에너지적으로 유리할 것으로 생각되고, 또 이 경우 용탕내 잔류된 기포수가 많아져서 탄소의 확산거리가 짧아져야 할 것으로 생각된다.

Mg가스의 경우 0.3125cc/g에서 구상흑연이 생성되지 않고 장미상과 공정상흑연이 혼재된 조직을 나타내나 H₂가스의 경우는 동일 가스량에서도 구상과 CV흑연이 혼재하고 있는데, 이처럼 흑연조직상의 차가 생기는 이유는 화학조성상의 차(Mg가스의 경우는 CE=4.56%, H₂가스의 경우는 CE=4.26%)에 의한 응고양식의 변화도 있겠으나 전술한 바와같이 Mg이나 MmH₂첨가후 용탕내에 잔류된 기포수와도 관계가 있을 것으로 생각된다. 그러나 Mg의 경우는 가스량이 증가함에 따라 점점 완전한 구상흑연조직으로 되어가며, Fig. 1에서와 같이 구상 및 CV흑연립수가 증가하고 있으나 H₂의 경우는 가스량이 증가함에 따라 구상 및 CV흑연립수가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 Mg의 경우는 Fe-Si-Mg첨가량이 증가함에 따라 용탕중 잔류된 기포수가 증가하기 때문으로 생각되나, 이와 동시에 Si함유량도 Mg가스가 0.625cc/g때의 2.31%에서 2.5cc/g때는 3.28%로 증가되므로 Si함유량의 영향도 있을 것으로 생각된다. 그리고 H₂의 경우는 MmH₂의 첨가량이 증가함에 따라 용탕중 잔류된 기포수도 증가될 것이나 탄화물 안정화원소인 Mm의 잔류량도 상대적으로 증가하여 흑연화가 저해됨과 동시에 냉각과정에서 기포중의 수소가 기포 주위에 농축된 잔류Mm에 재흡수 용해되므로 잔류기포수가 감소되어 오히려 흑연립수가 감소된 것으로 생각된다. 또 Photo 1에서 MmH₂첨가시의 구상흑연이 Fe-Si-Mg첨가시 생성된 구상흑연에 비해서 그 형태가 약간 불완전함을 알 수 있는데 이는 Photo 2에 나타난바와같이 구상흑연 주위에 농축된 잔류 Mm이 용탕의 응고과정에서 구상흑연과 기지의 계면에 저융점의 화합물을 형성하여 구상흑연과 기지의 계면 또는 오스테나이트립계를 불안정하게 한 때문으로 생각된다. 한편 CO₂가스의 경우는 첨가량의 다소에 관계없이 Photo 1에 나타난바와같이 장미상과 공정상흑연의 혼재조직으로 되며 구상흑연은 전혀 생성되어있지 않다. 주철용탕에 CO₂가스를 미세공플러그를 통하여

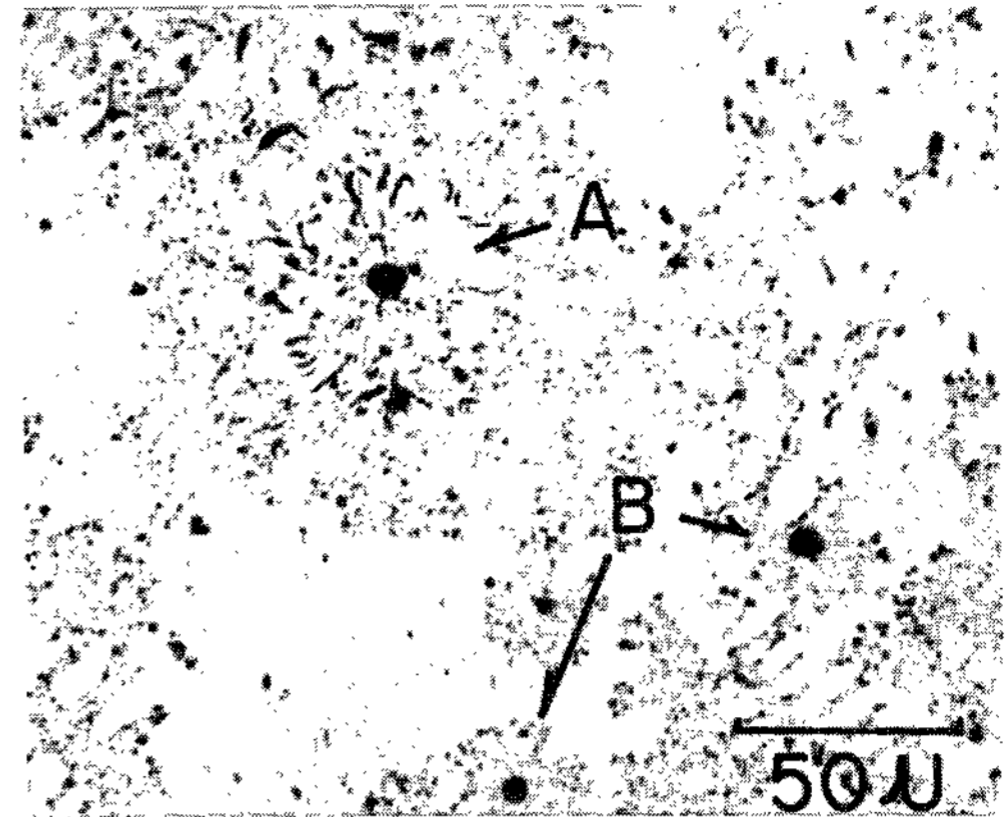


Photo. 4. Change of microstructure in CaCO₃ treated sample during eutectic reaction. As polished.

직접 취입하여 기포를 분산시키면 구상흑연이 생성된다고 하는 張²⁰⁾의 보고와 서랭시편에 대한 본 실험결과와는 큰 차이가 있으나 2.5cc/g의 CO₂가스가 발생하는 양만큼의 CaCO₃를 첨가하고 공정반응온도에서 수행시킨 시편의 조직사진을 보여주는 Photo 4에서 아주 작은 구상흑연립이 극소수 존재하는 것으로 보아 CO₂가스 취입에 의해서도 구상흑연의 생성이 가능할 것으로 보인다. 그러나 상기 결과에 차이가 나는 원인은 張²⁰⁾의 실험조건과 CO₂가스 도입방법의 차이에 의한 것인가, 기타 원인에 의한 것인가는 추후 연구해야할 문제로 생각된다.

3-2. 기지조직의 변화

Photo 5는 Fe-3.9%C-2.0%Si조성의 용탕에 Fe-Si-Mg, MmH₂ 및 CaCO₃를 그들이 방출하는 가스

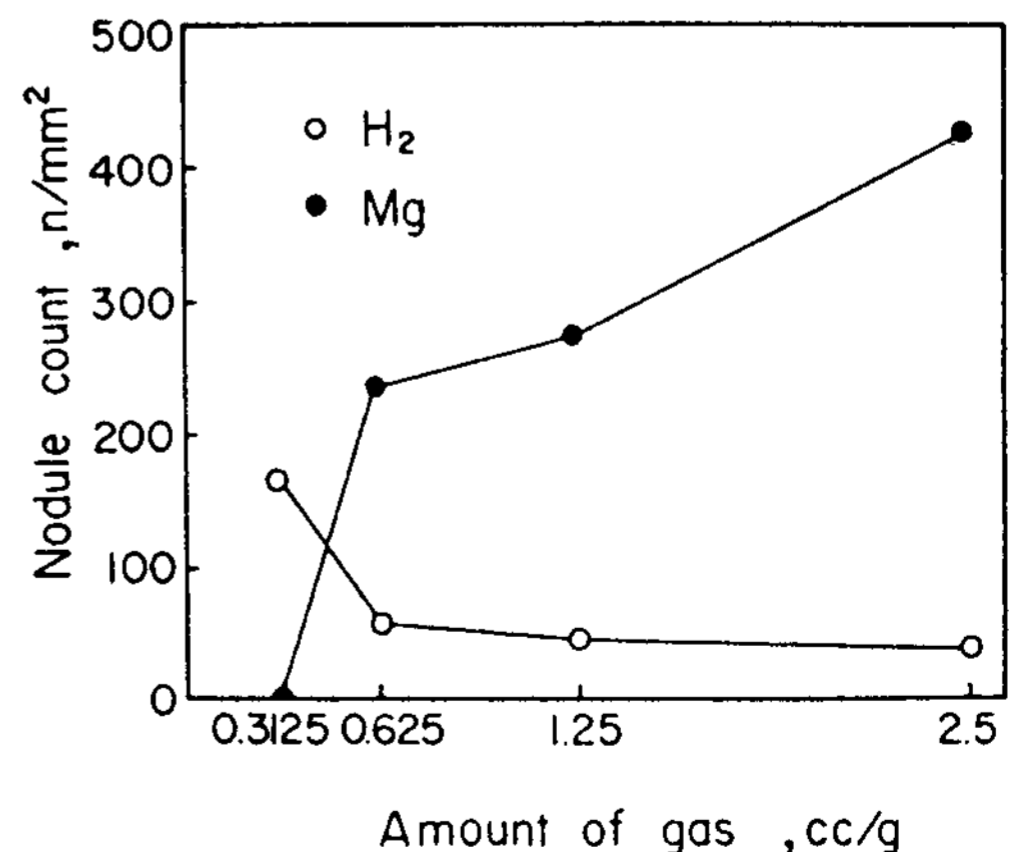


Fig. 1 Variation of the average graphite nodule count.

0.3125			
0.625			
1.25			
2.5			
Amount, cc/g Gases	Mg	H ₂	CO ₂

100 um

Photo. 5. Change of microstructures in the slowly cooled samples. 2% Nital etched.

의 량을 변화시켜 첨가한 후 서랭한 시편의 부식 조직사진이다. Fe-Si-Mg 첨가의 경우를 보면 0.3125cc/g일 때는 거의 페라이트조직이고, 0.625cc/g에서는 구상흑연과 CV흑연주위는 페라이트이며 그 둘레는 펄라이트로 된 bull's eye조직을 나타내고 있으나 1.25cc/g이상의 양에서는 페라이트량이 점점 증가하고 있다. 또 MmH₂ 경우에는 수소량이 0.3125cc/g인 때는 Mg 0.625cc/g의 경우와 마찬가지로 bull's eye조직으로 되어 있으나 0.625cc/g 이상의 양에서는 탄화물이 정출하여 주로 레데부라

이트조직과 Bull's eye조직이 혼재하고 있다. 한편 CaCO₃첨가의 경우를 보면 장미상흑연 부위는 페라이트이며 펄라이트와 혼재된 조직을 보여준다.

Fig. 2는 MmH₂ 및 Fe-Si-Mg첨가의 경우에 나타난 평균흑연면적률 및 평균탄화물면적률을 image analyzer로 조사한 결과이다. MmH₂ 첨가의 경우를 보면 평균흑연면적률이 0.3125cc/g일 때는 16% 정도이나 첨가량이 0.625cc/g이상일 때는 6~9%로 감소하고 있는데 이러한 변화양상은 Fig. 1의 흡연 량수의 변화와 비슷함을 알 수 있다. 그러나 탄화

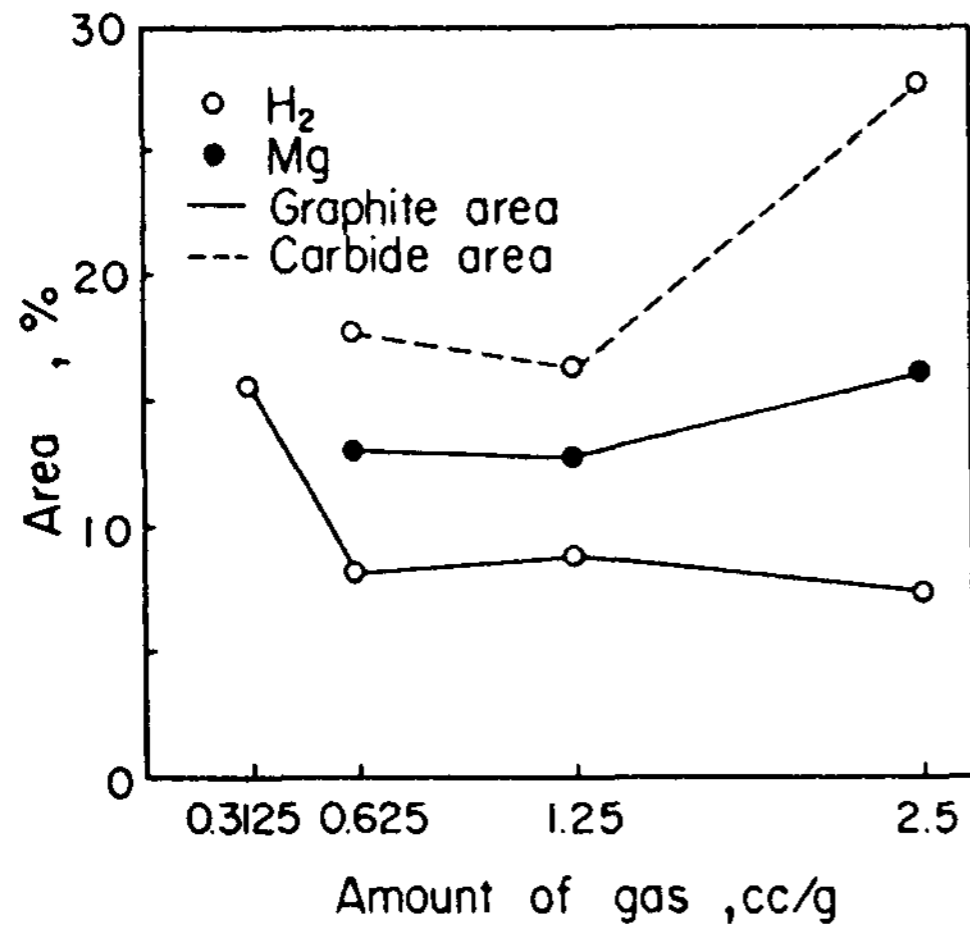


Fig. 2 Variation of the average graphite and carbide area.

물면적률은 0.625cc/g 이상으로 첨가량이 증가함에 따라 크게 증가하여 흑연면적률 및 입수의 변화와 반대되는 양상을 나타내며 이는 흑연립수와 탄화물의 생성이 반비례관계임을 보인 다른 연구결과^{18,21)}와 일치한다. Fe-Si-Mg 첨가의 경우는 탄화물이 전혀 생성되지 않았으므로 탄화물면적률은 0%이고 흑연면적률은 Fig. 1의 흑연립수의 변화와 일치되는 경향을 보이며 첨가량에 따라 증가하고 있다.

4. 결 론

주철의 흑연구상화에 미치는 수소, Mg 및 CO₂ 가스의 영향을 고찰하기 위하여 Fe-3.9%C-2.0%Si 조성의 주철용탕에 misch metal hydride(MmH₂), Fe-Si-Mg 및 CaCO₃를 계산상 각각 0.3125, 0.625, 1.25 및 2.5cc/g의 가스가 방출되도록 첨가한 결과 다음과같은 결론을 얻었다.

1. Fe-Si-Mg 첨가의 경우에는 Mg가스의 양이 0.3125cc/g일 때는 공정상흑연과 장미상흑연이 혼재하고, 0.625cc/g 이상으로 되면 구상흑연과 CV흑연이 혼재하거나 구상흑연만으로 되며, 첨가량의 증가에 따라 흑연립수가 증가하고, 기지는 0.625cc/g일때의 bull's eye조직으로부터 점차 페라이트화한다.

2. MmH₂를 첨가한 경우 1.25cc/g 이하에서는 구상흑연과 CV흑연이 혼재하나, 2.5cc/g에서는 구상흑연이 존재하며, 첨가량이 0.625cc/g 이상에서는 흑연립수가 감소하고, 기지는 0.3125cc/g에서는

bull's eye 조직이나 0.625cc/g 이상에서는 주로 레데뷰라이트조직이 된다.

3. CaCO₃첨가의 경우에는 CO₂량에 관계없이 장미상과 공정상흑연이 혼재하며 기지는 페라이트와 퍼얼라이트의 혼재조직으로 된다.

후 기

본 연구는 한국주조공학회의 연구기금지원에 의하여 수행되었으며 이에 대해 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. J. Warrick : AFS Trans., 74(1966), p. 722
2. M. J. Lalich & J. R. Hitchings : AFS Trans., 84(1976), p. 653
3. F. Buttener, H. F. Taylor & J. Wulff : American Foundryman, 21, 2(1952), p. 77
4. R. H. McSwain, C. E. Bates & W. D. Scott : AFS Trans., 82(1974), p. 85
5. I. Minkoff : Modern Castings, 49(1962), p. 66
6. W. C. Johnson & H. B. Smatt : Metallurgical Trans., 8A(1977), p. 553
7. D. D. Double & A. Hellawell : Acta Metallurgica, 22(1974), p. 481
8. M. Hillert & Y. Lindblom : JISI, 176(1954), p. 388
9. S. Yamamoto, B. Chang, Y. Kawano, R. Ozaki & Y. Murakami : Metal Science, 9(1975), p. 360
10. 堤 信久, 平井降大 : 鑄物第112回 講演大會 講演概要集, (1987), p. 2
11. K. H. Kim, D. J. Lee, D. C. Choi & C. N. Park : 주조, 8(1988), p. 322
12. 堀江 皓, 小綿 利憲 : 鑄物, 60(1988), p. 173
13. 佐藤 敬 : 鑄物, 53(1981), p. 117
14. 宮手 敏男, 小綿利憲, 岸良宏 : 鑄物 第112回講演大會 講演概要集, (1987), p. 1
15. 張博, 山本 悟, 川野豊, 尾崎良平 : 日本金屬學會誌, 41(1977), p. 479
16. 張博, 山本 悟, 川野豊, 尾崎良平 : 日本金屬學會誌, 41(1977), p. 465
17. 張博, 山本 悟, 川野豊, 尾崎良平 : 日本金屬

- 學會誌, 41(1977), p. 471
18. 大井利繼, 藤岡 稔: 鑄物, 54(1982), p. 21
19. 後藤明弘, 相決達志, 岡田千里: 鑄物, 50(1978), p. 345
20. 張 博, 山本 悟, 川野豊, 尾崎良平: 日本金屬學會誌, 41(1977), p. 571
21. C. R. Loper, Jr. & R. W. Heine: AFS Trans., 73(1965), p. 488